Ueber

Condensationsprodukte des Indens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Adolf Bühner

aus Mühlhausen i. Th.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Ueber

Condensationsprodukte des Indens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Adolf Bühner

aus Mühlhausen i. Th.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

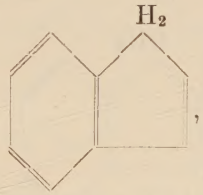
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0047

Theoretischer Teil.

Auf die acidificierende Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung und ihr dem Carbonyl analoges Verhalten hat zuerst Marckwald[1]) aufmerksam gemacht. Er fand eine Bestätigung seiner theoretischen Anschauungen beim Inden,



das sich in der That in seiner Methylengruppe reactionsfähig erwies. Erreicht die auflockernde Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung auch bei weitem nicht die des Carbonyls, so veranlassen doch zwei Kohlenstoffdoppelbindungen in Nachbarschaft zu einer Methylengruppe eine bedeutende Beweglichkeit der Wasserstoffatome. Marckwald condensierte das Inden mit Benzaldehyd und alkylierte es mit Halogenalkyl und festem Kali nach der Nef'schen Methode.[2]) Den gleichen Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung fand Henrich[3]) bei dem Glutaconsäureester

$$COOR.CH_2.CH = CH—COOR,$$

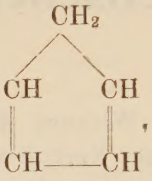
1) Ber. 28, 1501; ferner Ber. 33, 1504.
2) Nef, Ann. 310, 316.
3) Ber. 31, 2103.

dessen Methylenwasserstoff gleichfalls durch die Nachbarschaft der Kohlenstoffdoppelbindung, im Verein mit der des Carboxyls, so aufgelockert ist, dass derselbe mit Halogenalkylen reagiert. Auf diesen Einfluss von Doppelbindungen wurde ferner von Claisen[1]), Erlenmeyer jun.[2]) und Thiele[3]) aufmerksam gemacht.

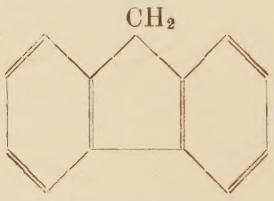
Thiele[4]) untersuchte dann speziell Kohlenwasserstoffe, welche die Atomgruppierung

$$C{=}C{-}C{-}C{=}C$$

enthalten, auf „Ketonreactionen“: das Cyclopentadiën

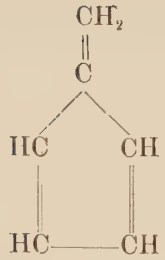


das bereits erwähnte Inden und das Fluoren



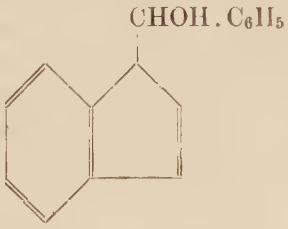
Die Beweglichkeit des Methylenwasserstoffes ist am grössten beim Cyclopentadiën; sie erreicht hier mindestens die der Ketone, dagegen ist sie im Inden und im Fluoren durch die Anlagerung von ein bezw. zwei Benzolkernen wesentlich herabgemindert. Das Cyclopentadiën gibt mit Aethylnitrit und Natriumäthylat eine Isonitrosoverbindung, mit Aethylnitrat und Aethylat eine Nitroverbindung. Thiele condensierte ferner das Cyclopentadiën mit Oxalester, sowie mit Aldehyden und Ketonen. Die mit den beiden letzteren erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind ausserordentlich lebhaft gefärbt; sie sind als Substitutionsprodukte eines Isomeren des Benzols

1) Ann. 297, 15.
2) J. f. pr. Chem. 62, 145.
3) Ann. 306, 114.
4) Ber. 33, 666; 851, 3395.



aufzufassen, das von Thiele Fulven genannt wurde. Die Färbung dieser Kohlenwasserstoffe ist zurückzuführen auf die eigenartige Anordnung der Doppelbindungen, die Thiele als „gekreuzte Doppelbindungen“ bezeichnet; es ist dies die gleiche Anordnung, die auch bei dem Chinon und ähnlichen Körpern die Ursache der Färbung ist.

Marckwald[1]) hatte nun durch Condensation von Inden mit Benzaldehyd und Aethylat einen intensiv gelb gefärbten Körper erhalten, dem er die Formel



zuschrieb. Diese Formel schien Thiele[1]) indessen zweifelhaft, da ein solcher Körper nicht intensiv gefärbt sein konnte; es war vielmehr anzunehmen, dass auch in ihm die Färbung durch ein System gekreuzter Doppelbindungen verursacht sei. In der That fand Thiele durch erneute Analysen, dass der Körper nicht die Formel $C_{16}H_{14}O$, sondern $C_{23}H_{18}O$ hat.[3]) Es gelang ihm auch, aus den Mutterlaugen dieser Verbindung einen gelben Kohlenwasserstoff zu isolieren, der das eigentliche Condensationsprodukt von Inden und Benzaldehyd darstellt, das Benzylideninden

1) loc. cit.

2) Ber. 33, 3395.

3) Merkwürdiger Weise haben auch Kipping und Hall (J. Chem. Soc. 77, 471), die diesen Körper aus synthetisch dargestelltem Inden erhielten, bei der Analyse Zahlen gefunden, die auf die Formel $C_{16}H_{14}O$ stimmen. Indessen ist es ganz zweifellos, dass der Verbindung die von Thiele angegebene Formel $C_{23}H_{18}O$ zukommt; durch die weitere Untersuchung ist diese Formel vollkommen bestätigt worden.

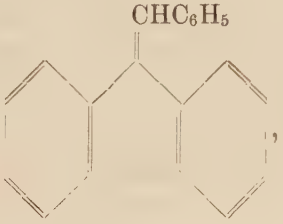
Thiele zeigte auch, wie man diesen Kohlenwasserstoff in besserer Ausbeute erhalten kann. Immer aber entsteht daneben in beträchtlicher Menge die Marckwald'sche Verbindung; diese musste entstanden sein, indem zwei Moleküle Benzaldehyd mit einem Molekül Inden reagiert hatten, und zwar das eine unter Condensation, das andere unter Addition. In welcher Weise diese Addition erfolgt war, liess sich zunächst nicht sagen, doch konnte man die Verbindung, auch ohne ihre nähere Constitution zu kennen, als Oxybenzylbenzylideninden bezeichnen. Wie der Benzaldehyd lieferte auch Zimmtaldehyd bei der Condensation mit Inden zwei Körper, die den beiden Benzaldehydcondensationsprodukten analog sind.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxybenzylbenzylideninden hatte schon Marckwald eine neue Verbindung erhalten, die er, allerdings gleichfalls irrtümlich, für ein Acetat seines vermeintlichen Oxybenzylindens angesehen hatte. Thiele wies indessen nach, dass die Verbindung sauerstofffrei ist und in ihrer procentischen Zusammensetzung der Formel $C_{23}H_{17}Cl$ entspricht; es ist also im Oxybenzylbenzylideninden Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Mit Silberoxyd liess sich die Chlorverbindung in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Thiele unterwarf die Halogenverbindung auch der Reduction; aber sowohl mit Zinkstaub und Eisessig wie mit Aluminiumamalgam erhielt er Gemische verschiedener Körper. Er konnte daraus einen farblosen Kohlenwasserstoff isolieren, dessen Analyse die Formel $C_{23}H_{18}$ ergab; die Farblosigkeit, der hohe Schmelzpunkt und die ausserordentliche Schwerlöslichkeit dieser Verbindung veranlassten Thiele, in derselben ein Polymeres des erwarteten Benzylbenzylidenindens zu vermuten.

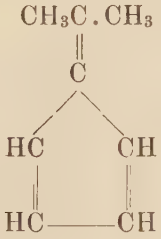
Mit der Weiterverfolgung dieser Versuche wurde ich von Herrn Professor Thiele betraut.

Thiele hatte beobachtet, dass bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Chlorbenzylbenzylideninden Entfärbung eintrat, während er erwartet hatte, durch einfachen Austausch von Chlor gegen Wasserstoff einen gelben Kohlenwasserstoff zu erhalten. Es

musste angenommen werden, dass eine Wasserstoffaddition erfolgt sei. Nun wurde auch Benzylideninden mit Aluminiumamalgam behandelt; dabei trat gleichfalls Entfärbung ein, und es wurde ein um zwei Wasserstoffatome reicherer Kohlenwasserstoff, Benzylinden, erhalten. Diese Reductionsfähigkeit des Benzylidenindens durch Aluminiumamalgam war sehr merkwürdig. Bekanntlich sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe überhaupt nur schwer hydrierbar; es war deshalb um so merkwürdiger, dass hier ein so schwaches Reduktionsmittel, wie es das Aluminiumamalgam ist, auf einen Kohlenwasserstoff hydrierend wirkte. Hans Wislicenus[1]), der zuerst das Aluminiumamalgam als Reduktionsmittel verwandte, hatte ausdrücklich betont, dass es „nicht geeignet sei zur Hydrierung aromatischer Kerne oder Doppelbindungen in offenen Kohlenstoffketten". Nun hat Herr Henle[2]) im hiesigen Laboratorium das Benzalfluoren



das Condensationsprodukt von Fluoren mit Benzaldehyd, gleichfalls mittels Aluminiumamalgam reducieren können; auch in anderen Verbindungen konnte er Kohlenstoffdoppelbindungen mit Aluminiumamalgam reducieren, so im Zimmtsäureester, den Wislicenus ausdrücklich als nicht durch Aluminiumamalgam hydrierbar bezeichnet hatte. Dagegen wurde das sonst so leicht reducierbare Anthracen nicht von Aluminiumamalgam angegriffen. Herr Balhorn[2]) fand, dass das Dimethylfulven

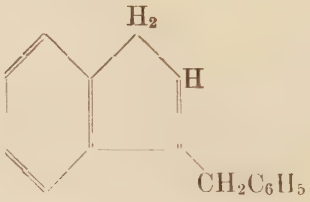


1) J. f. prakt. Chem. 54, 18.
2) Privatmitteilungen.

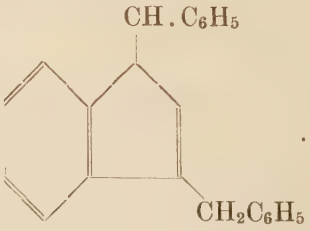
nicht reducierbar ist, während die Benzofulvencarbonsäure

nach Rüdiger[1]) wieder von Aluminiumamalgam reduciert wird. Nimmt man diese Beobachtungen zusammen, so ist zu schliessen, dass das Aluminiumamalgam Kohlenstoffdoppelbindungen der Fulvene dann zu reducieren vermag, wenn dieselben negativen Gruppen benachbart sind, bezw. mit diesen Gruppen Systeme benachbarter Doppelbindungen bilden. Das ist auch beim Benzylideninden der Fall.

Das durch Reduktion von Benzylideninden erhaltene Benzylinden nun ist ein nahezu farbloses Oel, das im Vacuum destilliert wurde. Es ist ungesättigt und addiert pro Molekül zwei Atome Brom; ein krystallisiertes Dibromid konnte indessen nicht erhalten werden. Das Benzylinden erwies sich ferner condensationsfähig, so dass ihm die Formel

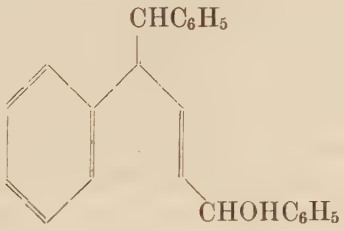


zugeschrieben werden muss. Mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali liefert es so einen gelben, prächtig krystallisierenden Kohlenwasserstoff, Benzylbenzylideninden:



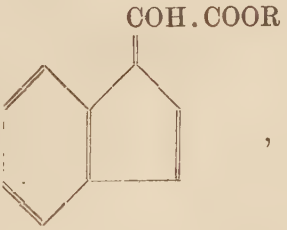
1) Privatmitteilung.

Dieser selbe Kohlenwasserstoff konnte nun auch aus dem Marckwald'schen Condensationsprodukt von Inden mit Benzaldehyd, dem Oxybenzylbenzylideninden, erhalten werden, und führte so zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung. Thiele hatte aus dem Oxybenzylbenzylideninden, das übrigens nicht aus Benzylideninden mit Benzaldehyd darstellbar war, über die entsprechende Chlorverbindung einen farblosen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{23}H_{18}$ erhalten. Obgleich dieser seinem ganzen Verhalten nach als polymer angesehen werden musste, ergaben eine Anzahl Molekulargewichtsbestimmungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln Werte, die für die einfache Form sprechen. Ein Zerfall des Körpers in Lösung ist ausgeschlossen; er wurde aus den Lösungen vollkommen unverändert wiedergewonnen. Trotz der Molekulargewichtsbestimmungen indessen dürfte der Kohlenwasserstoff doch polymer sein. Dieser Körper nun liess sich durch längeres Erhitzen und Vacuumdestillation überführen in das isomere Benzylbenzylideninden. Dadurch war für das Oxybenzylbenzylideninden die Formel



wahrscheinlich geworden; ihre Richtigkeit wurde auf folgende Weise erwiesen:

Herr Rüdiger[1]) im hiesigen Laboratorium hatte den Ester der Indenoxalsäure



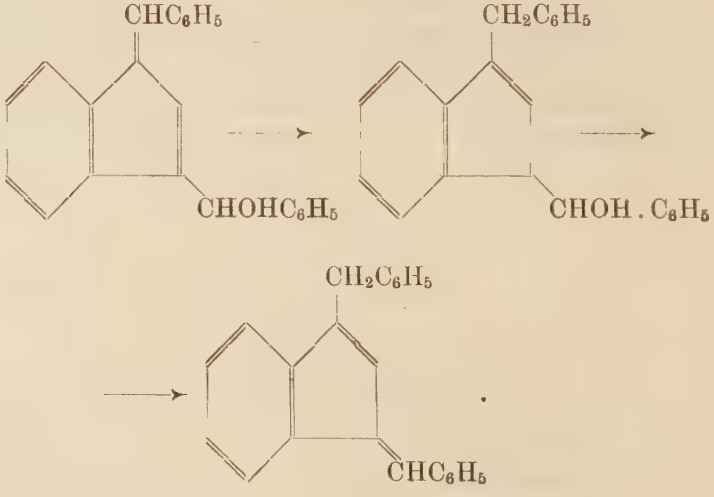
,

1) Privatmitteilung.

das Condensationsprodukt von Inden mit Oxalester, auch mit Aluminiumamalgam reducieren können. Das Reduktionsprodukt, der Indenoxyessigsäureester

spaltet nun unter dem Einfluss alkoholischen Kalis Wasser ab und geht über in Benzofulvencarbonsäure:

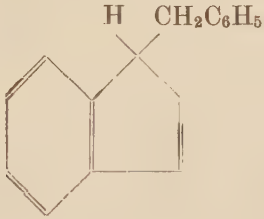
In ganz analoger Weise nun wurde Oxybenzylbenzylideninden mit Aluminiumamalgam reduciert; das Reduktionsprodukt spaltet gleichfalls mit alkoholischem Kali Wasser ab und gibt Benzylbenzylideninden. Der Reaktionsverlauf wird veranschaulicht durch die Formeln:



Damit ist die oben für das Oxybenzylbenzylideninden angenommene Formel bestätigt. Es sei noch erwähnt, dass die hier ausserordentlich leicht eintretende Wasserabspaltung daran erinnert, dass Halogen und Hydroxyl in β-Stellung zu einem Carbonyl grosse Neigung zeigen, mit einem α-Wasserstoffatom unter Herstellung einer Aethylendoppelbindung auszutreten.

Auf die Frage, wie die Entstehung des Oxybenzylbenzylidenindens zu erklären ist, muss später zurückgekommen werden.

Marckwald[1]) hatte durch Alkylierung von Inden mit Benzylchlorid und festem Kali nach der Nef'schen[2]) Methode ein ausserordentlich zähflüssiges Oel bekommen, das er als α-Benzylinden



betrachtete. Da indessen das aus Benzylideninden bei der Reduktion erhaltene Benzylinden bei etwa gleichem Druck (15 mm) einen um fast 50° niedrigeren Siedepunkt zeigte, als das von Marckwald erhaltene Produkt, so erschien es zweifelhaft, ob dieses wirklich α-Benzylinden sei, zumal da sich durch die Analyse nicht entscheiden liess, ob ein oder mehrere Benzylreste in das Inden eingetreten waren. Es wurde deshalb die Benzylierung in der von Marckwald angegebenen Weise wiederholt; und bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes im Vacuum zeigte sich nun, dass ausser dem Vorlauf und dem von Marckwald aufgefangenen Oel in ganz beträchtlicher Menge eine mittlere Fraktion isoliert werden konnte, die den gleichen Siedepunkt wie das aus Benzylideninden durch Reduktion erhaltene Benzylinden hatten. Dass diese Fraktion nun thatsächlich im wesentlichen[3]) aus dem gleichen Benzylinden bestand, wurde durch ihre Condensationsfähigkeit nachgewiesen; mit Benz-

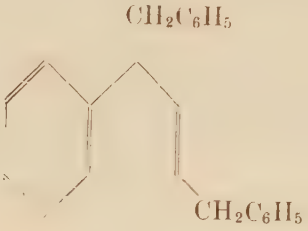
---

1) Ber. 33, 1504.

2) Ann. 310, 316.

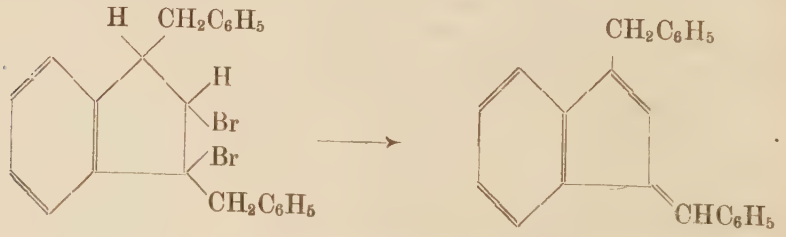
3) Das so erhaltene Benzylinden ist stets mehr oder weniger durch Benzyläther verunreinigt, der durch Einwirkung von Kali auf Benzylchlorid entsteht und einen fast gleichen Siedepunkt hat.

aldehyd und alkoholischem Kali lieferte sie Benzylbenzylideninden. Marckwald macht keinerlei Angaben über diese Fraktion; sie scheint von ihm übersehen worden zu sein. Woraus die von Marckwald für α-Benzylinden gehaltene hochsiedende Fraktion besteht, konnte nicht vollständig ermittelt werden. Es wurde indessen festgestellt, dass sie keinen einheitlichen Körper darstellt, vielmehr aus einem Gemisch besteht, in dem das α-γ-Dibenzylinden



nachgewiesen wurde. Vielleicht ist daneben das αα-Dibenzylinden vorhanden.[1]) Der Nachweis des α-γ-Dibenzylindens wurde in folgender Weise geführt.

Das α-γ-Dibenzylinden lässt sich in reinem Zustande leicht erhalten durch Reduktion von Benzylbenzylideninden mit Aluminiumamalgam. Es ist so ein farbloser, krystallisierter Körper, der mit Brom ein gleichfalls krystallisiertes Dibromid liefert, und dieses Dibromid lässt sich durch Behandlung mit Kali oder besser mit Pyridin unter Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff in Benzylbenzylideninden zurückverwandeln:

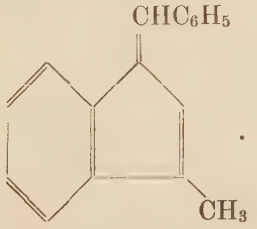


Lässt man nun auf die hochsiedende Fraktion des Benzylierungsproduktes, die nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, Brom einwirken, so ist zwar keine krystallisierte Bromverbindung zu erhalten; behandelt man aber das ölige Bromadditionsprodukt mit Pyridin, so

1) Herr Henle hat gefunden, dass bei der Benzylierung von Fluoren leicht zwei Benzylreste eintreten. (Privatmitteilung.)

wird auch hier Benzylbenzylbenzylideninden erhalten, das sich vermöge seines aussergewöhnlichen Krystallisationsvermögens isolieren lässt. Es muss also in der hochsiedenden Fraktion des Benzylierungsproduktes α-γ-Dibenzylinden vorhanden sein.

Nachdem sich das durch Alkylierung erhaltene Benzylinden condensationsfähig erwiesen hatte, musste angenommen werden, dass das von Marckwald aus Inden mit Jodmethyl dargestellte Methylinden identisch sei mit dem von Roser[1]) aus Benzylacetessigester über die Methylindencarbonsäure erhaltenen γ-Methylinden, dass also die von Marckwald behauptete Verschiedenheit beider Methylindene nicht bestehe. Es wurde deshalb die Methylierung des Indens nach Marckwald ausgeführt, und zum Vergleich wurde Roser'sches Methylinden dargestellt. Dabei ergab sich thatsächlich die Identität derselben. Die Farbreaktion mit concentrierter Schwefelsäure ist bei beiden die gleiche. Die allerdings vorhandene Verschiedenheit in der Stärke der Fluorescenz muss durch eine Verunreinigung eines der beiden Präparate erklärt werden. Die Pikrate beider sind ausserordentlich zersetzlich; ein Unterschied zwischen ihnen besteht nicht. Schliesslich ist das durch Alkylierung erhaltene Methylinden ebenso wie das Roser'sche condensationsfähig. Die Condensationsfähigkeit des letzteren hat schon Marckwald[3]) constatiert; er erhielt mit Benzaldehyd ein gelbes Oel, das er nicht zur Krystallisation bringen konnte und auch nicht analysierte. Es gelang nun ohne Schwierigkeiten, diesen Körper krystallisiert zu erhalten; er erwies sich, wie zu erwarten, als Methylbenzylideninden



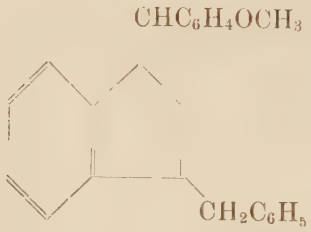
Diese Verbindung war indessen wegen ihres ziemlich niedrigen Schmelzpunktes zur Identificierung weniger geeignet als das Condensationsprodukt von Methylinden mit Anisaldehyd, das prächtig krystallisie-

1) Ber. 33, 1504.
2) Ann. 247, 159.
3) Ber. 28, 1503.

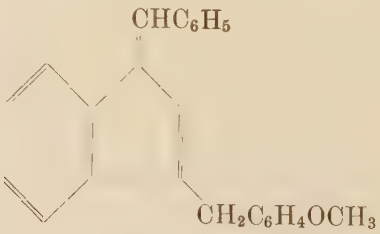
rende Methylanisylideninden. Die aus den beiden Methylindenen erhaltenen Präparate waren völlig identisch.

Die Condensationsfähigkeit der durch Alkylierung erhaltenen Alkylindene liess sich auf verschiedene Weise erklären. Es war ohne weiteres klar, dass das Alkyl nur in die Methylengruppe, in α-Stellung, eingetreten sein konnte; durch die Condensationsfähigkeit aber erwiesen sich die erhaltenen Produkte als γ-alkyliert; es musste also angenommen werden, dass die Doppelbindung im Indenfünfring entweder überhaupt keinen festen Ort habe, oder aber eine Verschiebung, etwa unter dem Einfluss des zur Alkylierung benutzten Kalis, erlitten habe. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Benzylinden liefert durch Condensation mit Anisaldehyd eine Verbindung, die der Analyse und ihrer Entstehung nach als Benzylanisylideninden

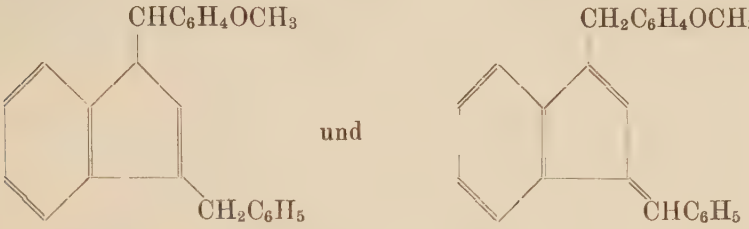


aufgefasst werden muss. Wird nun Anisylinden, das, in analoger Weise wie Benzylinden, durch Condensation von Inden mit Anisaldehyd und Reduktion des so erhaltenen Anisylidenindens mit Aluminiumamalgam entsteht, mit Benzaldehyd condensiert, so erhält man einen Körper, dem man die Formel



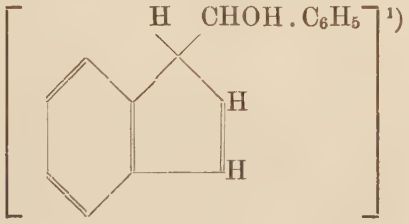
zuschreiben muss. Es war zu erwarten, dass die Reduktionsprodukte dieser beiden Körper identisch waren, wenn die Doppelbindung im Fünfring des Indens nicht festlag, sondern oscillierte; dass sie dagegen verschieden waren, wenn die Doppelbindung festlag und wenn die

durch Alkylierung erhaltenen Alkylindene deshalb γ-alkyliert waren, weil das angewandte Kali umlagernd gewirkt hatte. Es ergab sich nun höchst merkwürdiger Weise, dass die obigen beiden Körper bereits selbst mit einander identisch sind. An eine Umlagerung des einen in den anderen war hier kaum zu denken; es muss deshalb angenommen werden, dass die Doppelbindungen des Systems sich in Oscillationen befinden, deren Endlagen durch die Formeln



ausgedrückt werden.

Wie für diese Condensationsprodukte muss nun auch für das Inden selbst wie für die alkylierten Indene ein Oscillieren der Doppelbindung angenommen werden. Diese Annahme erklärt es vollkommen, dass die durch Alkylierung erhaltenen Alkylindene condensationsfähig sind. Die Entstehung von α-γ-Dibenzylinden bei der Benzylierung spricht gleichfaclls dafür; die Entstehung von Oxybenzylbenzylideninden bei der Condensation von Inden mit Benzaldehyd ist eigentlich nur so zu erklären. Der Verlauf dieser Reaktion dürfte danach folgender sein: Inden addiert Benzaldehyd; das Additionsprodukt



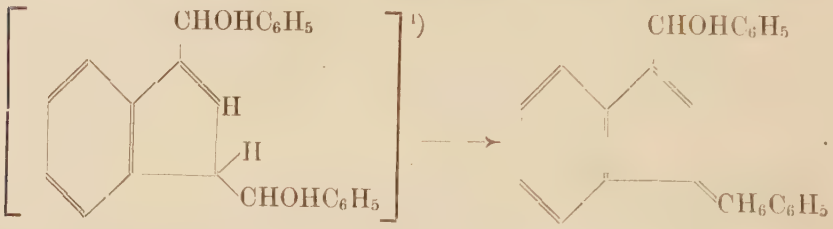
[1])

kann nun Wasser abspalten und liefert dann Benzylideninden. Andererseits aber kann es nach der Formel

---

1) Die Klammern sollen andeuten, dass diese Zwischenprodukte nicht zu isolieren sind.

nochmals mit Benzaldehyd reagieren; es addiert ein zweites Molekül, und nunmehr erst erfolgt Wasserabspaltung. Dabei ist es gleichgiltig, ob dieselbe an der Stelle der ersten oder zweiten Addition erfolgt:



Ist bei der Condensation viel Alkali zugegen, so wird die Wasserabspaltung schon nach der ersten Phase in stärkerem Maasse eintreten; es entsteht infolge dessen relativ viel Benzylideninden; bei Gegenwart von wenig Alkali hingegen kann dasselbe nur in geringer Menge entstehen, man erhält alsdann fast ausschliesslich Oxybenzylbenzylideninden. Alkylierte Indene können natürlich nur einmal mit Aldehyden reagieren, wie es auch thatsächlich der Fall ist.

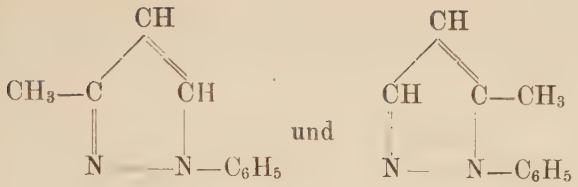
Die Annahme oscillierender Doppelbindungen in ringförmigen Verbindungen ist nicht neu. Bekanntlich hat schon Kekulé[2]) solche im Benzol angenommen; er wurde dazu veranlasst durch die Thatsache, dass immer nur ein o-Disubstitutionsprodukt des Benzols erhalten werden konnte. Diese Hypothese wurde in neuerer Zeit in etwas modificierter Weise von Knorr[3]) vertreten. Knorr sah sich genötigt, für das Pyrazol „fliessende Doppelbindungen" anzunehmen; er hatte gefunden, dass die beiden aus dem 1.3- und dem 1.5-Phenylmethylpyrazol

---

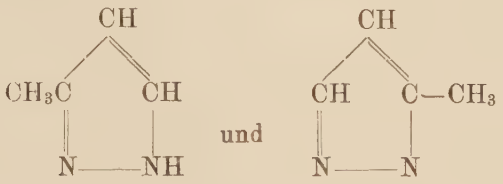
1) Die Klammern sollen andeuten, dass diese Zwischenprodukte nicht zu isolieren sind.

2) Ann. 162, 85.

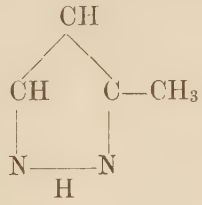
3) Ann. 279, 188.



durch Oxydation erhaltenen Methylpyrazole, denen bei fester Lage der Doppelbindungen die Formeln



hätten zukommen müssen, identisch sind; d. h. es kommt dem Pyrazol eine höhere Symmetrie zu, als es durch obige Formeln zum Ausdruck gebracht wird. Zur Erklärung dieser Thatsache nahm Knorr fliessende Doppelbindungen für das Pyrazol an, und drückt dies in der Formel durch die Schreibweise

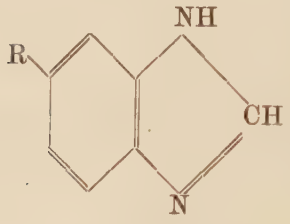


aus. Diese Verhältnisse beim Pyrazol haben eine gewisse Aehnlichkeit mit den bei dem Inden gefundenen; so vor allem darin, dass, wie bei dem Pyrazol das 3- und 5-Monoderivat identisch ist, beim Inden kein Unterschied zwischen α- und γ-monosubstituierten Produkt vorhanden ist. Man könnte vielleicht das Verhalten des Indens in der Formel durch eine Schreibweise ausdrücken, die der von Knorr für das Pyrazol vorgeschlagenen analog ist.

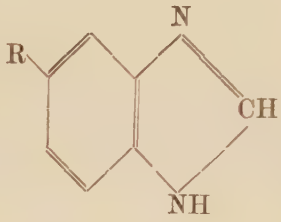
Ganz kürzlich hat O. Fischer[1]) auch für die Imidazole nach-

1) O. Fischer und Rigand, Ber. 34, 4202.

gewiesen, dass die Doppelbindung im Fünfring derselben keinen festen Ort hat. Die Formeln



und



sind identisch. Diese Beweglichkeit der Doppelbindung entspricht vollkommen deren Verhalten bei dem Inden.

Vor einiger Zeit hat Knoevenagel[1]) das Verhalten des Benzols durch Oscillationen der Doppelbindungen zu erklären versucht. Beim Inden ist man nun gezwungen, ein Oscillieren der Doppelbindung anzunehmen; das Inden ist aber ungesättigt, während das Benzol so gut wie gesättigt ist. Mithin erklärt die Oscillation nicht das gesättigte Verhalten des Benzols.

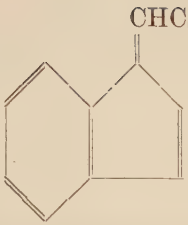
Zum Schluss möchte ich noch hinweisen auf die Beziehungen zwischen der Farbe und der Constitution, die sich bei den Condensationsprodukten von Cyclopentadiën, Inden und Fluoren mit Aldehyden (und beim Cyclopentadiën auch mit Ketonen) ergeben haben.[2]) Es wurde schon eingangs erwähnt, dass die Färbung in diesen Verbindungen bedingt ist durch das Vorhandensein eines Systems gekreuzter Doppelbindungen, derselben Anordnung der Doppelbindungen, welche auch als die Ursache der Färbung im Chinon und in ähnlichen Körpern angesehen werden muss.

Die Farbe ist nun am tiefsten bei den Cyclopentadiencondensationsprodukten, den Fulvenen[3]), nämlich orange bis rot; sie ist schwächer bei den Indenkörpern[4]), nämlich gelb, und verschwindet fast ganz bei den Fluorencondensationsprodukten[5]), die farblos und nur in Lösung gelb sind.

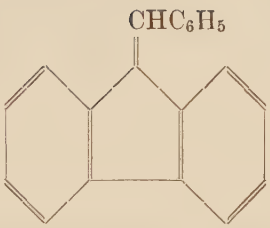
---

1) Ann. 311, 225.
2) Vgl. Thiele, Ber. 33, 668.
3) Ber. 33, 666 ff.
4) Ber. 33, 3395 ff. und vorliegende Arbeit.
5) Ber. 33, 852.

Phenylfulven tief rot



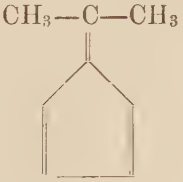
Benzylideninden gelb



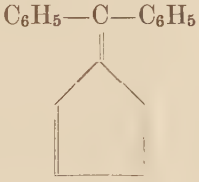
Benzalfluoren farbl., in Lös. gelb.

Es wird also der chromophore Charakter des Fulvens ganz wesentlich dadurch verringert, dass Doppelbindungen aromatisch werden, d. h. gesättigteren Charakter annehmen.

Andererseits tritt eine Vertiefung der Farbe ein, wenn Phenylreste an die Stelle von Methylgruppen treten. Das Dimethylfulven ist orange, das Diphenylfulven tief rot gefärbt[1]):

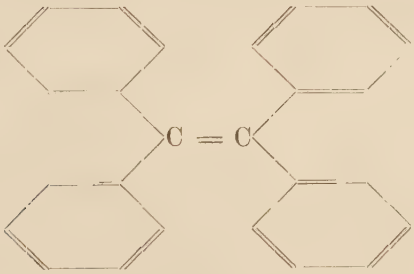


orange



tief rot.

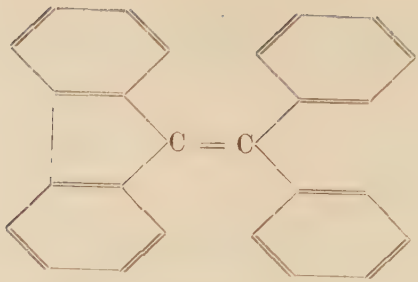
Schliesslich sei auch noch erwähnt, dass das Dibiphenylenaethen



ein Kohlenwasserstoff, den de la Harpe und van Dorp[2]) sowie Graebe[3]) aus Fluoren erhalten haben, rot gefärbt ist, während das Biphenyldiphenylenaethen[4])

---

1) Ber. 33, 671 und 672.
2) Ber. 8, 1048.
3) Ber. 25, 3146; Ann. 291, 1.
4) Kaufmann, Ber. 29, 73; Klinger und Lonnes, Ber. 29, 739, 2157.



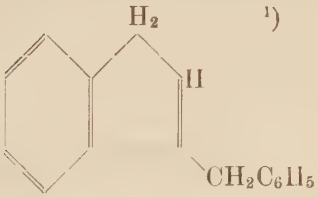
ebenso wie das Benzalfluoren in fester Form farblos und nur in Lösung gelb ist. Die Farbe wird hier also vertieft durch das Zusammenschliessen der beiden Phenylreste des Biphenyldiphenylenaethens, wodurch ein neuer Fulvenring entsteht. Es ist also offenbar dieser für das Zustandekommen der Färbung von Wichtigkeit.

Im experimentellen Teil sind ausser den bereits erwähnten noch einige Körper beschrieben, die hier kurz angeführt seien. Durch Condensation von Inden mit Anisaldehyd wurde neben Anisylideninden das dem Marckwald'schen Benzaldehydcondensationsprodukt analoge Oxyanisyl-anisyliden erhalten. Dieses wurde, der gleichen Behandlung unterworfen wie das Oxybenzylbenzylideninden, in Anisylanisylideninden übergeführt; der letztere Körper wurde auch aus Anisylinden durch Condensation mit Anisaldehyd dargestellt.

Aus Inden und p-Nitrobenzaldehyd konnte nur das dem Oxybenzylbenzylideninden entsprechende Condensationsprodukt erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Benzylinden aus Benzylideninden.



[1])

5 g Benzylideninden [nach Thieles[2]) Vorschrift dargestellt] werden in Aether gelöst und 15 g frisch amalgamiertes Aluminium hinzugegeben. Man setzt von Zeit zu Zeit etwas Wasser zu und schüttelt häufiger um. Ist der Aether farblos geworden (nach circa 6—24 Stunden), so wird er von dem unverbrauchten Aluminium und dem Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Nach dem Abdampfen des Aethers wird das hinterbleibende Oel im Vacuum destilliert. Siedepunkt 183—185°, bei 13 mm. Das Benzylinden ist ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das sich an der Luft oxydiert und gelb färbt. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt es eine gelbe, nicht sehr charakteristische Farbreaction. Es absorbiert pro Molekül 2 Atome Brom; indessen konnte ein krystallisiertes Dibromid nicht erhalten werden. Mit Amylnitrit und Salzsäure wurde ein fester Körper erhalten, der jedenfalls ein Nitroso-

1) Mit diesen und den folgenden Formeln soll nicht gesagt sein, dass die Doppelbindung im Indenfünfring einen festen Ort hat. Vergl. theoret. Teil.

2) Ber. 33, 3398.

chlorid ist; er ist sehr zersetzlich und konnte nicht rein dargestellt werden.

Die Verbrennung musste im Schiffchen ausgeführt werden, da bei einer Analyse mit dem Kügelchen in diesem Abscheidung von Kohle erfolgt war.

0,1525 g Substanz gaben 0,5192 g CO_2 und 0,0969 g H_2O.
0,1898 g Substanz gaben 0,6471 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	93,20 %	92,85 %	92,98 %
H	6,80 %	7,06 %	7,01 %

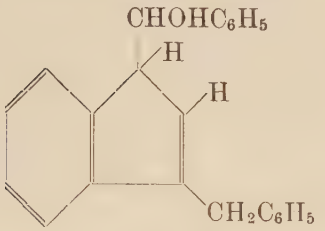
Benzylbenzylideninden.

2 g vacuumdestilliertes Benzylinden werden mit 1 g Benzaldehyd in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm methylalkoholischem Kali (28 %) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung gelber Krystallnadeln. Nach einigen Stunden wird der Krystallbrei abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Nach dem Trocknen auf Thon 2,3 g Rohprodukt. Das Benzylbenzylideninden ist schwer löslich in Aether, Ligroin, Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer in Eisessig, in den meisten anderen Lösungsmitteln dagegen leicht löslich. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert; nach dreimaligem Umkrystallisieren ist es völlig rein. Gelbe glänzende Blättchen vom Schm.P. 137 — 137½°. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt es eine schön violette Farbreaktion, die längere Zeit beständig ist.

0,1731 g Substanz gaben 0,5954 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}$:		Gefunden:
C	93,88 %	93,81 %
H	6,12 %	6,18 %

Oxydibenzylinden.



10 g Oxybenzylbenzylideninden werden in Aether gelöst und mit 50 g amalgamiertem Aluminium behandelt. Man gibt zeitweilig einige Tropfen Wasser zu und schüttelt um. Nach ein bis zwei Tagen ist der Aether farblos geworden und zeigt dann schwach bläuliche Fluorescenz. Man filtriert und wäscht mit Aether nach; nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach gelbliches Oel, in dem sich weisse Flocken abscheiden. Diese vermehren sich noch, wenn man Alkohol zusetzt, bis das Oel in der Kälte gelöst ist. Man filtriert von den Flocken ab; dieselben bestehen aus dem Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{18}$, den Thiele[1]) durch Reduktion von Chlorbenzylbenzylidenindenerhalten hatte. Die Identität wurde durch den Schmelzpunkt 212—213° und die Mischprobe erwiesen.

Das alkoholische Filtrat wurde im Vacuum durch Durchsaugen eines langsamen Kohlensäurestromes eingedunstet und getrocknet. Der Rückstand ist ein ausserordentlich zähes, fadenziehendes Oel, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Bei dem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destillieren, trat Zersetzung ein; im Destillat war Benzylbenzylideninden (durch den Schmelzpunkt und Mischprobe mit Benzylbenzylideninden von p. 26 identificiert) und Benzaldehyd nachzuweisen. Im Kolben blieb ein braunes Harz.

Versuche, mit Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid ein Benzoat bezw. p-Nitrobenzoat des Oxydibenzylindens zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis.

Die Verbrennung erfolgte im Schiffchen.

0,2186 g Substanz gaben 0,7127 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O$:	Gefunden:
C 88,46 %	88,92 %
H 6,41 %	6,64 %

1) Ber. 33, 3398.

Benzylbenzylideninden aus Oxydibenzylinden.

Das aus 10 g Oxybenzylbenzylideninden erhaltene Reduktionsprodukt wird in etwas Alkohol gelöst und mit 1—2 ccm alkoholischem Kali[1]) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb, und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Magma gelber Krystalle, die aus feinen Nadeln oder dünnen Blättchen bestehen. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol. Aus 10 g Oxybenzylbenzylideninden erhält man 7,1 g Benzylbenzylideninden. Durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser lässt sich noch etwas, allerdings stark verunreinigtes Produkt, gewinnen. Nach 2—3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt der Körper den scharfen Schmelzpunkt des Benzylbenzylidenindens, 137—137½°. Die Mischprobe wie auch die violette Farbreaktion mit concentrierter Schwefelsäure bestätigt die Identität.

Ueberführung des farblosen Kohlenwasserstoffes $C_{23}H_{18}$ in Benzylbenzylideninden.

Durch Reduktion von Chlorbenzylbenzylideninden hatte Thiele[2]) einen farblosen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{23}H_{18}$ erhalten, der seinem ganzen Verhalten nach als ein Polymeres anzusehen war. Trotzdem ergaben eine Anzahl Molekulargewichtsbestimmungen Werte, die für die einfache Formel sprechen. Wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln konnten nur Bestimmungen nach der Siedemethode in Chloroform und Benzol ausgeführt werden.[3])

0,279 g gaben in 12,12 g Benzol 0,210° Erhöhung.
0,227 g „ „ 16,97 g Benzol 0,11° Erhöhung.
0,1531 g „ „ 27,15 g Chloroform 0,08° Erhöhung.
0,1905 g „ „ 23,61 g Chloroform 0,108° Erhöhung.

Berechnet für $C_{23}H_{18}$:	Gefunden:
294	1. 293; 2. 323; 3. 253; 4. 268.

Wird dieser Kohlenwasserstoff nun längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt oder besser im Vacuum destilliert, so geht er über in Benzylbenzylideninden.

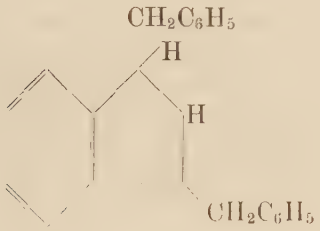
1) Man kann mit gleichem Erfolg auch wässriges Alkali verwenden; geringe Spuren Alkali bewirken schon die Wasserabspaltung.

2) Ber. 33, 3398.

3) Im Landsberger'schen Apparat.

1,5 g des farblosen Kohlenwasserstoffes wurden der Vacuumdestillation unterworfen; zwisch 250 und 260° destillierte bei 12 mm ein gelbes Oel, das in der Vorlage sofort erstarrte. Das Destillat wird aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert; dabei bleibt eine geringe Menge unveränderter farbloser Kohlenwasserstoff ungelöst zurück. Der gelbe Körper wird durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzylbenzylideninden identificiert.

Dibenzylinden.



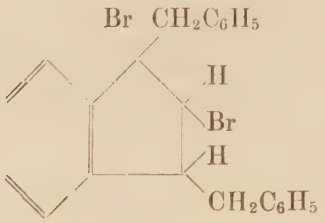
5 g Benzylbenzylideninden werden in Aether gelöst und mit 40 g amalgamiertem Aluminium reduciert. Sobald die Aetherlösung farblos geworden ist, wird filtriert und der Aether verdunstet. Das hinterbleibende Oel erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab. Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung wird das Dibenzylinden aus Petroläther oder Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält es aus Petroläther in derben, farblosen Prismen, aus Methylalkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 62—63°. Das Dibenzylinden ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, Methyl- und Aethylalkohol.

0,1558 g Substanz gaben 0,5316 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}$:	Gefunden:
C 93,24 %	93,08 %
H 6,76 %	6,93 %

Das Dibenzylinden ist nicht mehr condensationsfähig. Mit Amylnitrit und Salzsäure gibt es einen chlor- und stickstoffhaltigen Körper, jedenfalls ein Nitrosochlorid; da sich derselbe leicht zersetzt, konnte er nicht rein erhalten werden.

Dibenzylindendibromid.
(α-γ-Dibenzyl-α-β-dibromhydrinden.)



4 g Dibenzylinden werden in 10 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, und dazu lässt man allmählich die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst zutropfen, indem man für gute Kühlung sorgt. Das Auftreten von etwas Bromwasserstoff lässt sich dabei nie ganz vermeiden. Ist alles Brom eingetragen, so wird das Chloroform im Vacuum verdunstet. Es hinterbleibt ein gelblich bis bräunlich gefärbtes Oel, das beim Anrühren mit Petroläther krystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 3,4 g fast farbloses Dibromid, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther völlig rein ist. Derbe Krystalle, die bei 103—104° unter Zersetzung schmelzen. Das Dibromid bräunt sich beim Aufbewahren; nach mehreren Monaten hatte es sich vollständig zersetzt.

0,2239 g Substanz gaben 0,1860 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{20}Br_2$:	Gefunden:
Br 35,09 %	35,35 %

Benzylbenzylideninden aus Dibenzylindendibromid.

Versuche, mit alkoholischem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff aus dem Dibenzylindendibromid abzuspalten, führten zu keinem Resultat. Mit starkem Alkali trat völlige Verschmierung ein, während verdünntes Kali nicht im gewünschten Sinne wirkte. Dagegen gelang die Bromwasserstoffabspaltung durch Kochen des Dibromids mit Pyridin.

1 g Dibenzylindendibromid wird in 8 ccm Pyridin gelöst und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen 1—2 Stunden gekocht. Die intensiv-gelbbraune Lösung wird nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure gegossen und das ausgeschiedene ölige Produkt in

Aether aufgenommen. Der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende zähflüssige Rückstand wird mit 10—15 ccm Alkohol ausgekocht; aus der filtrierten alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystallblättchen ab. Ausbeute 0,2 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper bei 137—137½°. Durch diesen Schmelzpunkt und die Mischprobe wird er als Benzylbenzylideninden identificiert.

Benzylierung des Indens mit Benzylchlorid und festem Kali.

30 g Inden (65%) werden nach Marckwald's Vorschrift[1]) mit der gleichen Menge Benzylchlorid und der anderthalbfachen festen gepulverten Kalis 6 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Kali in Wasser gelöst, das Oel in Aether aufgenommen und nach dem Abdampfen des Aethers der fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Ausser einem reichlichen Vorlauf, der neben den Verunreinigungen des käuflichen Indens Benzylalkohol enthält, erhält man drei Fraktionen, während im Kolben ziemlich viel braunes Harz zurückbleibt. Das Fraktionieren wird ein oder zwei mal wiederholt. Man erhält so folgende Fraktionen:

1. Fraktion. Gelbliches Oel vom Siedepunkt 177—180° bei 11 mm. 6—8 g. Dieses Oel ist im wesentlichen Benzylinden, das identisch ist mit dem aus Benzylideninden durch Reduktion erhaltenen. Es ist verunreinigt durch etwas Benzyläther, der bei der Einwirkung von Kali auf Benzylchlorid für sich entsteht und einen fast gleichen Siedepunkt hat. Die Analysen ergaben infolge dessen 1—1½% zu wenig Kohlenstoff.

2 g der Fraktion werden wie p. 24 mit 1 g Benzaldehyd in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm alkoholischem Kali versetzt. Ausbeute 2,05 g Benzylbenzylideninden, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identificiert wird.

2. Fraktion, aufgefangen zwischen 182 und 225° bei 12 mm; circa 3 g. Das Oel besteht zum Teil noch aus Benzylinden, das durch Condensation mit Benzaldehyd nachgewiesen wurde.

3. Fraktion. Aeusserst zähflüssiges gelbes Oel vom Siedepunkt 225—230° bei 12 mm. 7—8 g. Es ist dies die von Marck-

1) Ber. 33, 1504

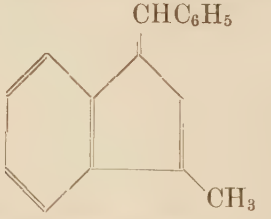
wald für α-Benzylinden angesehene Fraktion. Trotz vieler Versuche war sie nicht zum Krystallisieren zu bringen. Eine Analyse des Oeles stimmt mit der Marckwald'schen nahe überein.

0,2197 g Substanz gaben 0,7471 g CO_2 und 0,1334 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{14}$	$C_{23}H_{20}$		Marckwald
93,20 %	93,24 %	92,74 %	92,9 %
6,80 %	6,76 %	6,75 %	6,7 %

Zum Nachweis des α-γ-Dibenzylindens in dieser Fraktion wurden 2 g derselben in 5 ccm reinem Chloroform gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Es wird genau 1 g Brom verbraucht, während sich für Dibenzylinden 1,08 g berechnet. Das nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vacuum hinterbleibende Oel, das sich nicht zur Krystallisation bringen lässt, wird ohne weiteres in Pyridin gelöst, und die Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in verdünnte Schwefelsäure gegossen und mit Aether aufgenommen. Beim Abdestillieren des Aethers bleibt ein dunkelbraunes zähes Oel zurück, aus dem sich zunächst kein Benzylbenzylideninden erhalten liess; nachdem das Oel aber einige Tage im Vacuum gestanden hatte, hatten sich Krystalle abgeschieden. Um diese von dem sie umgebenden Oel zu trennen, bringt man die ganze Masse auf Thon. Man erhält so ca. 0,15 g gelbe Krystalle. Dieselben werden einige male aus Alkohol umkrystallisiert und durch den scharfen Schmelzpunkt und die Mischprobe als Benzylbenzylideninden identificiert.

Methylbenzylideninden.



Marckwald[1]) hatte bereits das Roser'sche Methylinden[2]) mit Benzaldehyd condensiert und dabei ein Oel erhalten, das er nicht

1) Ber. 28, 1503.
2) Ann. 247, 159.

zur Krystallisation bringen konnte. Das Condensationsprodukt lässt sich indessen ganz leicht krystallisiert erhalten, wenn man das unveränderte Ausgangsmaterial davon trennt.

1,3 g Methylinden und 1,1 g Benzaldehyd werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm methylalkoholischem Kali versetzt. Die Lösung wird momentan gelb, und nach kurzer Zeit fällt ein gelbes Oel aus. Man lässt über Nacht stehen, giesst dann in Wasser und leitet kurze Zeit einen Dampfstrom hindurch, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in Aether aufgenommen und der Aether abdestilliert. Das hinterbleibende gelbe Oel erstarrt im Vacuum oder beim Reiben mit dem Glasstab. Ausbeute 1,8 g. Mehrmals aus überschüssigem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 43—44°. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt er eine schön rotviolette Farbreaktion.

0,2014 g Substanz gaben 0,6884 g CO_2 und 0,1183 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}$:	Gefunden:
C 93,58 %	93,22 %
H 6,42 %	6,52 %

Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam liefert das Methylbenzylideninden ein farbloses Oel. Dasselbe ist nicht mehr condensationsfähig. Es nimmt die für Methylbenzylinden berechnete Menge Brom auf; ein krystallisiertes Dibromid war dagegen nicht zu erhalten.

Methylanisylideninden.

$CHC_6H_4OCH_3$

1,3 g Methylinden und 1,4 g Anisaldehyd werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5—10 ccm alkoholischem Kali versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der gelb gewordenen Lösung reichlich Krystalle ab. Dieselben werden nach 24 Stunden abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen. 1,8 g Rohprodukt. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Methylalkohol schmilzt

das Methylanisylideninden bei 113°. Gelbe, glänzende Blätter. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt es eine violettblaue Farbreaktion. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Ligroin, ziemlich löslich in Eisessig und Aether; in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1375 g Substanz gaben 0,5981 g CO_2 und 0,1137 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O$:	Gefunden:
C 87,10 %	87,00 %
H 6,45 %	6,74 %

Methylierung des Indens mit Jodmethyl und festem Kali.

10 g Inden (65procentiges) werden nach der Angabe Marckwald's[1]) mit 15 g Jodmethyl und 15 g festem gepulvertem Kali 6 Stunden im Einschlussrohr auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zum Lösen des Kalis mit Wasser versetzt und das Oel in Aether aufgenommen; nach dem Abdampfen des Aethers wird dasselbe der fraktionierten Destillation unterworfen. Es beginnt beim Siedepunkt des Indens zu sieden, und ganz allmählich steigt das Thermometer auf 200°. Durch fortgesetztes (10—15maliges) Fraktionieren erhält man schliesslich circa 3 g vom Siedepunkt 195—197° (710 mm).

Mit concentrierter Schwefelsäure gibt dieses Oel die von Marckwald angegebene Farbreaktion: sie ist im durchfallenden Licht schön rot, in dünner Schicht gelbbraun, mit deutlicher, aber nicht sehr starker Fluorescenz. Das Roser'sche Methylinden gibt genau die gleiche Farbreaktion; es zeigt aber eine stärkere Fluorescenz.

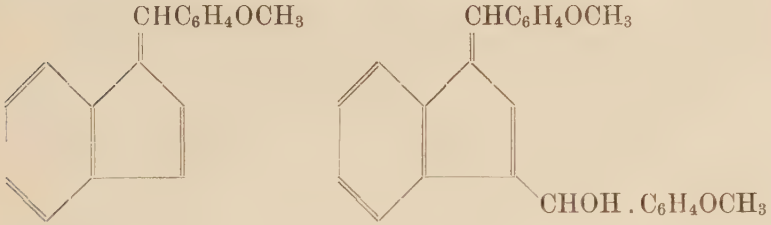
Ferner wurde das Pikrat des durch Alkylierung erhaltenen Methylindens dargestellt: 0,3 g Pikrinsäure und 0,2 g Methylinden (etwas mehr als berechnet) werden in wenig Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in langen, rotgelben Nädelchen. Dieselben werden auf Thon gebracht und mit Filtrierpapier gut abgepresst. Schmelzpunkt 75—78°, nach vorherigem Erweichen. Das Pikrat ist, wie auch Marckwald[2]) angibt, sehr zersetzlich; an der Luft zersetzt es sich schon in kurzer Zeit, indem das Methylinden fortdunstet und Pikrinsäure zurückbleibt.

1) Ber. 33, 1504.
2) loc. cit.

Ein Unterschied von dem Pikrat des Roser'schen Methylindens, das v. Miller und Rhode[1]) dargestellt haben, liess sich nicht constatieren. Dieses ist ebenso zersetzlich und schmilzt bei 75—76°, nachdem es vorher stark zusammengesintert ist. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt auch ein Gemisch der Pikrate der beiden Methylindene.

Durch die Condensationsfähigkeit des durch Alkylierung erhaltenen Methylindens wurde seine Identität mit dem Roser'schen ausser allen Zweifel gestellt. 1,3 g werden mit 1,4 g Anisaldehyd wie p. 33 condensiert; Ausbeute: 1,5 g gelbe Krystalle, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmelzpunkt des Methylanisylidenindens, 113°, zeigen. Die Mischprobe und die violettblaue Farbreaktion mit concentrierter Schwefelsäure bestätigen die Identität.

Condensation von Inden mit Anisaldehyd. Anisylideninden und Oxyanisylanisylideninden.



18 g Inden (von 65 %) und 14 g Anisaldehyd werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst und mit 100 ccm methylalkoholischem Kali (28 %) versetzt. Es tritt lebhafte Erwärmung und Gelbfärbung ein; nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen. Diese werden nach 2—3 Stunden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie bestehen im wesentlichen aus Anisylideninden, enthalten daneben aber noch ziemlich viel Oxyanisylanisylideninden. Man trennt beide Körper durch fraktioniertes Krystallisieren, indem man das Krystallgemisch in siedendem Alkohol löst, dann auf 45—40° abkühlen lässt und die abgeschiedenen Krystalle schnell absaugt. Man erhält so circa 9 g fast reines Anisylideninden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein ist. Aus den Mutterlaugen

1) Ber. 23, 1882.

kann man durch Fällen mit Wasser und mehrmals wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren noch einige Gramm Anisylideninden erhalten. Schmelzpunkt 118—119°. Rotstichig gelbes Krystallpulver, das mit concentrierter Schwefelsäure eine grünbraune Farbreaktion gibt; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol, Methylalkohol, Ligroin.

0,1378 g Substanz gaben 0,4400 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
0,1786 g Substanz gaben 0,5693 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.

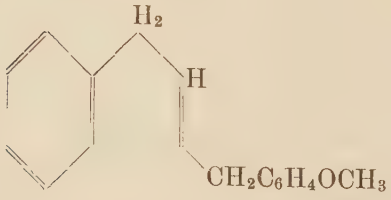
Berechnet für $C_{17}H_{14}O$:	Gefunden:	
	I.	II.
C 87,18 %	87,05 %	86,93 %
H 5,98 %	6,35 %	6,17 %

Zur Gewinnung des Oxyanisylanisylidenindens aus den Mutterlaugen werden diese mit Wasser gefällt und der gelbe Niederschlag aus Benzol oder einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Ligroin mehrmals umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Oxyanisylanisylidenindens 141,5—142,5°. Es ist ein hell citronengelber, in kleinen Blättchen krystallisierender Körper, der mit concentrierter Schwefelsäure eine blaugrüne Farbreaktion gibt.

0,1764 g Substanz gaben 0,5249 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C 81,07 %	81,15 %
H 5,95 %	5,88 %

Anisylinden.



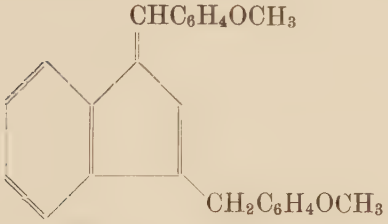
5 g Anisylideninden werden in Aether gelöst und mit 30 g amalgamiertem Aluminium reduciert. Sobald der Aether entfärbt ist, wird er abfiltriert und abdestilliert. Das zurückbleibende farblose Oel erstarrt beim Anrühren mit etwas Alkohol zu einem Krystallbrei.

Ausbeute quantitativ. Das Anisylinden ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Methyl- und Aethylalkohol. Zur Reinigung wird es einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 63—64°.

0,1598 g Substanz gaben 0,5049 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O$:	Gefunden:
C 86,44 %	86,17 %
H 6,72 %	6,99 %

Anisylanisylideninden.



1,2 g Anisylinden und 0,7 g Anisaldehyd werden in 30 ccm Alkohol warm gelöst und mit 5—10 ccm methylalkolischem Kali versetzt. Nach 24 Stunden werden die gelben Krystalle, die sich ausgeschieden haben, abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,6 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Körper vollkommen rein. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°.

0,1816 g Substanz gaben 0,5641 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_2$:	Gefunden:
C 84,75 %	84,72 %
H 6,22 %	6,26 %

Anisylanisylideninden aus Oxyanisylanisylideninden.

1 g Oxyanisylanisylideninden wird in Aether gelöst und mit 10 g amalgamiertem Aluminium reduciert. Die farblos gewordene Aetherlösung wird filtriert und der Aether abdestilliert. Beim Lösen des hinterbleibenden Oeles in Alkohol bleiben einige Flocken vom Schmelzpunkt 175—178° ungelöst. Die alkoholische Lösung wird im Vacuum

eingedunstet und das äusserst zähe, nicht krystallisierende Oel, das zurückbleibt, im Vacuum getrocknet. Die Verbrennung erfolgte im Schiffchen.

0,1774 g Substanz gaben 0,5266 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O$:		Gefunden:
C	80,65 %	80,96 %
H	6,45 %	6,60 %

0,5 g dieses Reduktionsproduktes werden in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen alkoholischem Kali versetzt. Nach einigen Stunden werden die ausgeschiedenen gelben Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 111—112°, dem Schmelzpunkt des Anisylanisylidenindens. Die Identität wird durch die Mischprobe bestätigt.

Benzylanisylideninden.

2,1 g Benzylinden werden mit 1,4 g Anisaldehyd in 40 ccm Methylalkohol in gelinder Wärme gelöst und mit 5 ccm alkoholischem Kali von 29 % versetzt. Aus der sofort gelb werdenden Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit schöne gelbe Krystallnadeln ab; dieselben werden nach einigen Stunden abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen. 2,6 g Rohprodukt. Aus den Mutterlaugen ist durch Fällen mit Wasser noch etwas stark verunreinigtes Condensationsprodukt zu gewinnen. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 132—133°. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt er eine indigblaue Farbreaktion. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Ligroin, ziemlich schwer in Aether und Eisessig, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1580 g Substanz gaben 0,5126 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
0,1736 g Substanz gaben 0,5656 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	88,89 %	88,48 %	88,86 %
H	6,17 %	6,29 %	6,41 %

Anisylbenzylideninden.

0,6 g Anisylinden und 0,3 g Benzaldehyd werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 5 ccm alkoholischem Kali versetzt. Nach 24 Stunden werden die abgeschiedenen gelben Krystalle abfiltriert. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigen die Krystallnädelchen den scharfen Schmelzpunkt des Benzylanisylidenindens, 132—133°. Ein Gemisch beider zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt es die gleiche Farbreaktion.

Condensation von Inden mit p-Nitrobenzaldehyd.

Wegen der Alkaliempfindlichkeit des p-Nitrobenzaldehyds konnte zur Condensation nur ganz wenig Alkali verwendet werden. Infolge dessen wurde nur das Condensationsprodukt mit 2 Molekülen Aldehyd, das dem Oxybenzylbenzylideninden entspricht, erhalten.

3,6 g Inden (65 %) und 3 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 12—15 Tropfen alkoholischem Kali versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach 20 Stunden abgesaugt werden. 2 g Rohprodukt. Durch Fällen der Mutterlaugen mit Wasser lässt sich noch etwas gewinnen. Zur Reinigung wird der Körper 2—3mal aus Aceton umkrystallisiert; er schmilzt bei 216—217° unter Zersetzung.

0,2022 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei $t = 10°$, $b = 720$ mm.
0,2253 g Substanz gaben 0,5680 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_5N_2$:		Gefunden:
N	7,00 %	6,90 %
C	69,00 %	68,76 %
H	4,00 %	4,11 %

Verunreinigungen des Indens.

Das käufliche Inden ist nur circa 60—70procentig; da eine grössere Menge der Verunreinigungen desselben (aus den gesammelten Rückständen von Indencondensationen) zur Verfügung stand, wurde eine Analyse des völlig von Inden befreiten Produktes ausgeführt. Die letzten Spuren Inden wurden mit Oxalester herauscondensiert, der überschüssige Oxalester verseift und das Oel mit Wasserdampf

übergetrieben, in Aether aufgenommen und mehrmals destilliert. Farbloses Oel vom Siedepunkt des Indens; vollkommen indenfrei, da keine Spur von Condensationsreaktionen mehr zu beobachten war.

0,1923 g Substanz gaben 0,5910 g CO_2 und 0,1100 g H_2O entsprechend C = 83,82 %, H = 6,36 %.

Die Verunreinigungen des Indens müssen also sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, wahrscheinlich im wesentlichen Cumaron (C = 81,36, H = 5,09), das nach Krämer und Spilker[1]) in der gleichen Fraktion des Steinkohlentheers enthalten ist.

---

1) Ber. 23, 3276.